

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

128067

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.05.80 (P. 224312)

Pierwszeństwo: 18.05.79 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 10.12.1985

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C07C 43/257
C07C 41/01

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Rhône-Poulenc Industries, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania eterów dwuarylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania eterów dwuarylowych poprzez reakcję niezaktywowanego chlorowcobenzeny z fenolanem lub naftolanem metalu alkalicznego w obecności związku miedzi. W dalszym ciągu opisu i zastrzeżeń wyrażenie „fenolan” będzie oznaczać bądź fenolan bądź naftolan. Reakcja ta jest dobrze znana w technice wcześniejszej. Jest to synteza Ullmanna eterów polegająca na tym, że niezaktywowany chlorowcobenzen (to znaczy nie zawierający w pozycji orto lub para do grupy chlorowcowej grupy aktywującej selektywnie pozycje orto i para) poddaje się reakcji z fenolanem w obecności związku miedzi jako katalizatora.

Bardziej dokładnie znany jest brytyjski opis patentowy nr 1 052 390 opisujący reakcję m-krezolanu potasu z bromobenzenem w obecności aktywowanego brązu miedziowego w celu otrzymania 3-fenoksytoluenu. Reakcja ta przebiega w bromobenzenie w temperaturze 220°C—240°C. Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania dużej ilości pochodnej bromowanej, ponieważ spełnia rolę zarazem reagenta jak i rozpuszczalnika, a ponadto jeszcze większą niedogodnością jest wysoka temperatura, w której przebiega reakcja.

Istnieją jednakże sposoby pozwalające na użycie pochodnej chlorowanej. Znany jest w szczególności sposób wytwarzania m-fenoksytoluenu, według którego sól alkaliczną m-krezolu poddaje się reakcji z chlorobenzenem w obecności zasad organicznych

2

stosując jako katalizator sproszkowaną miedź lub związki miedzi. Reakcję przeprowadza się w chinolinie w temperaturze rzędu 200°C. Jeśli rozpatruje się stosowanie tego sposobu na skalę przemysłową to dużą trudnością jest niewątpliwie to, że rozpuszczalnik taki jak chinolina wykazuje liczne niedogodności polegające na trudności jej zastosowania oraz na jej cenie.

Znany jest także sposób umożliwiający reakcję chlorobenzeny z m-krezolanem w obecności miedzi lub związków miedzi bez użycia rozpuszczalnika,

Wykonanie tego sposobu w skali przemysłowej stwarza bardzo poważne problemy, gdyż konieczna jest praca pod ciśnieniem i w wysokiej temperaturze (200—250°C).

Można więc stwierdzić, że w zakresie sposobu wytwarzania eterów dwuarylowych poprzez reakcję niezaktywowanego chlorobenzeny z fenolanem w obecności związku miedzi znana technika nie pozwala na łatwe i powszechnie wykonanie reakcji Ullmanna w skali przemysłowej. Potrzeby nie zaspokojone przez znaną technikę można rozpatrywać z trzech punktów widzenia wziętych oddzielnie lub razem. Pierwszy dotyczy rozpuszczalnika, a mianowicie pożądanym byłoby móc zastosować przemysłowo rozpuszczalniki o małej toksyczności jak też dobrej stabilności termicznej i chemicznej nie obciążające ekonomiki sposobu. W licznych przypadkach w szczególności korzystna byłaby możliwość zastosowania jednego z reagentów jako rozpuszczal-

nika. Drugi punkt dotyczy temperatury reakcji, a mianowicie jest oczywiste, że obniżenie temperatury reakcji byłoby bardzo znaczną korzyścią zarówno ze względów technicznych jak i ekonomicznych. Należy w szczególności podkreślić konieczność operowania w temperaturze możliwie jak najniższej, jeśli reagenty lub uzyskane produkty są wrażliwe na działanie ciepła. Trzeci punkt dotyczy chlorowcobenzeny, a mianowicie jak wynika z powyższego pożądanym byłoby zastąpienie pochodnych bromowanych odpowiednimi pochodnymi chlorowanymi w podobnych warunkach reakcji.

Sposób według wynalazku wytwarzania eteru dwuarylowego spełnia powyższe wymagania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania eteru dwuarylowego poprzez reakcję niezaktywowanego chlorowcobenzeny z fenolanem metalu alkalicznego w obecności związku miedzi polegający na tym, że reakcję prowadzi się w obecności co najmniej jednego środka kompleksującego o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym n stanowi liczbę całkowitą wyższą lub równą 0 oraz niższą lub równą około 10 ($0 \leq n \leq 10$) zaś R_1, R_2, R_3 i R_4 będące identycznymi lub różnymi oznaczają atom wodoru albo rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R_5 oznacza rodnik alkilowy lub cykloalkilowy o 1—12 atomach węgla, rodnik fenylowy lub rodnik o wzorze $-C_mH_{2m}$ -fenyl lub C_mH_{2m} -fenyl, w którym m zawarte jest pomiędzy 1 i 12 ($1 \leq m \leq 12$). Reakcja może przebiegać w obecności rozpuszczalnika lub bez rozpuszczalnika.

Wynalazek oparty jest na fakcie, że środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ tworzy z jednej strony ze związkiem miedzi, a z drugiej strony z fenolanem metalu alkalicznego, kompleksy rozpuszczalne w środowisku reakcji, chociaż związek miedzi i fenolan są w stanie nieskompensowanym nierozpuszczalne lub bardzo mało rozpuszczalne w powyższym środowisku. Kompleksowanie takie ma podwójny skutek: po pierwsze pozwala na solubilizację katalizatora oraz fenolanu i przez to umożliwia reakcję a po drugie, pomimo, że nie jest to całkowicie wyjaśnione, wydaje się że aktywne kompleksowanie układu reakcyjnego tego rodzaju jak ta reakcja, ma miejsce w warunkach znacznie łagodniejszych niż warunki z techniki poprzedniej. W ten sposób więc reakcję przeprowadza się w temperaturze względnie niskiej i pod ciśnieniem atmosferycznym, wykorzystując pochodną chlorowaną.

Jest rzeczą oczywistą, że wynalazek ma takie samo zastosowanie do innych chlorowcobenzenów jak na przykład bromobenzenów, chociaż w tych przypadkach korzyści przemysłowe są w większości przypadków mniej wyraźne. Jeżeli reakcję przeprowadza się bez rozpuszczalnika, to związek miedzi skompensowany środkiem kompleksującym oraz fenolan metalu alkalicznego skompleksowany tym samym środkiem kompleksującym, są rozpuszczalne w chlorowcobenzenie, a środek kompleksujący jest rozpuszczalny w chlorowcobenzenie. Jeśli reakcję przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika, to związek miedzi skompleksowany środkiem kompleksującym, fenolan skompleksowany środkiem

kompleksującym oraz chlorowcobenzen są rozpuszczalne w użytym rozpuszczalniku a środek kompleksujący jest rozpuszczalny w tymże rozpuszczalniku.

Według korzystnego wariantu wykonania wynalazku stosuje się środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym R_1, R_2, R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru lub rodnik metylowy, zaś R_5 i n mają znaczenie uprzednio podane. Spośród tych ostatnich szczególnie korzystne jest stosowanie środków kompleksujących dla których n jest wyższe lub równe oraz niższe lub równe 6 i w których R_5 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

Bardzo korzystne jest również stosowanie związku o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym n oznacza liczbę całkowitą wyższą lub równą 0 oraz niższą lub równą 6 albo też w którym R_5 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

Można tu wymienić: tris-(3-oksabutylo)-aminę o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$, tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminę o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2)_3$, tris-(3,6,9-trioksa-decylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2)_3$, tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5)_3$, tris-(3,6,9-trioksaundecylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5)_3$, tris-(3,6-dioksanonylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_3H_7)_3$, tris-(3,6,9-trioksa-dodecylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_4H_9)_3$, tris-(3,6-dioksa-decylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_4H_9)_3$, tris-(3,6,9-trioksa-trójdecylo)-aminę o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_4H_9)_3$, tris-(3,6,9,12-tetraoksa-trójdecylo)-aminę o wzorze: $N-[CH_2-CH_2-O(CH_2-CH_2-O)_3-CH_3]_3$, tris-(3,6,9,12,15,18-heksaoksa-nonadecylo)-aminę o wzorze: $N-[CH_2-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_5-CH_3]_3$, tris-(3,6-dioksa-4-metyloheptylo)-aminę o wzorze: $N-[CH_2-CH_2-O-(CH-CH_3)-CH_2-O-CH_3]_3$, tris-(3,6-dioksa-2,4-dwumetyloheptylo)-aminę o wzorze: $N-[OH_2-(CH-CH_3)-O-(CH-CH_3)-CH_2-O-CH_3]_3$.

Aminy stosowane w sposobie według wynalazku są znane jako takie. Tak więc francuski opis patentowy nr 1 302 365 wymienia otrzymywanie trzeciorzędowych amin $N-(CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$ i $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$ jako produktów ubocznych w syntezie odpowiednich amin pierwszo- i drugorzędowych, przy czym powyższe pierwszo- i drugorzędowe aminy są produktami ciekawymi stosowanymi jako związki pośrednie w syntezie substancji farmaceutycznych, jako inhibitory korozji, jako produkty pośrednie w syntezie związków chemicznych, stosowanych w rolnictwie oraz jako emulgatory. Należy podkreślić, że zakres stosowania związków otrzymywanych według wyżej wymienionego opisu nr 1 302 365 jest całkowicie odmienny od zakresu niniejszego wynalazku.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się etery dwuarylowe o wzorze 2 lub 2a, w których to wzorach n oznacza liczbę 1—6, R_5 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, atom chloru, fluoru, grupę NO_2 , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , CO_2R , COH lub SO_2R_1 , gdzie M oznacza atom me-

talu alkalicznego a R oznacza alkil o 1—12 atomach węgla lub fenylu, Ar oznacza rodnik fenylowy lub naftylowy, zawierający co najmniej jeden podstawnik taki jak atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, atom chloru, fluoru, grupę NO_2 , NH_2 , NHR , NRR , SO_2M , CN , CO_2M , CO_2R , COR , COH lub SO_2R , gdzie M i R mają wyżej podane znaczenie, a r oznacza liczbę 2, przy czym jeżeli R_6 podstawiony jest w pozycji orto lub para do podstawnika X, to nie może oznaczać jednej z grup NO_2 , SO_2M , CN , CO_2M , CO_2R , COR i SO_2R , gdyż grupy te w istocie aktywują selektywnie powyższe pozycje orto i para.

W przypadku wytwarzania związków o wzorze 2 poddaje się reakcji związek o wzorze 1 ze związkiem o wzorze $\text{Ar}(\text{O}^-\text{M}^+)\text{r}$, w których to wzorach X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, M^+ oznacza sodu lub potasu, zaś pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie przy czym jeżeli R_6 podstawiony jest w pozycji orto lub para do podstawnika X, to nie może oznaczać jednej z grup NO_2 , SO_2M , CN , CO_2M , CO_2R , COR i SO_2R , gdyż grupy te w istocie aktywują selektywnie powyższe pozycje orto i para, w obecności związku miedzi oraz co najmniej jednego wyżej opisanego środka kompleksującego o wzorze $\text{N}[\text{CHR}_1\text{---CHR}_2\text{---O}(\text{CHR}_3\text{---CHR}_4\text{---O})_n\text{---R}_5]_3$.

W przypadku wytwarzania związków o wzorze 2a poddaje się reakcji związek o wzorze 1a ze związkiem o wzorze $\text{Ar}(\text{O}^-\text{M}^+)\text{r}$, w których to wzorach symbole mają wyżej podane znaczenia, w obecności związku miedzi oraz co najmniej jednego wyżej opisanego środka kompleksującego o wzorze $\text{N}[\text{CHR}_1\text{---CHR}_2\text{---O}(\text{CHR}_3\text{---CHR}_4\text{---O})_n\text{---R}_5]_3$.

Jako przykłady chlorowcobenzenów o wzorze 1 można wymienić następujące związki o wzorach: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47.

Jako przykłady związków $\text{Ar}(\text{O}^-\text{M}^+)\text{r}$ i $\text{Ar}(\text{O}^-\text{M}^+)\text{r}$ można wymienić pochodne fenoli i naftoli o wzorach: 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89.

Wyboru środka kompleksującego, najbardziej dostosowanego do przeprowadzenia sposobu według wynalazku, należy dokonać biorąc pod uwagę rozmiar kationu M^+ .

Im większy będzie rozmiar kationu, tym większa powinna być ilość atomów tlenu zawartych w cząsteczce środka kompleksującego. Tak więc jeśli stosuje się fenolan potasu, to korzystnie będzie użyć tris-(3,6,9-tioksadecylo)-aminy, natomiast w przypadku odpowiadającej soli sodowej korzystniejsza będzie tris-(3,6-dioksaheptylo)-amina.

Jeśli stosuje się jeden rozpuszczalnik, powinien on odpowiadać pewnym warunkom, a mianowicie przede wszystkim musi solubilizować środek kompleksujący (ten ostatni jest rozpuszczalny w większości zwykłych rozpuszczalników) oraz być obojętny chemicznie względem soli poddawanych rozpuszczaniu. Należy również wziąć pod uwagę, że dla uzyskania najlepszego wykonania sposobu wed-

ług wynalazku im bardziej obrany rozpuszczalnik będzie miał zaznaczony charakter niepolarny, tym bardziej środek kompleksujący powinien mieć zaznaczony charakter lipofilowy (to znaczy powinien zawierać więcej atomów węgla).

Jako rozpuszczalnik można na przykład stosować: eter dwufenylowy, anizol, toluen, polietery glikolu, benzen oraz ksyleny.

Związki miedzi dające się stosować jako katalizatory są znane z techniki wcześniejszej. Można tu wymienić: CuCl , CuBr , CuI , CuOCOCH_3 , Cu_2O . Według najkorzystniejszego wariantu wykonania stosuje się CuCl lub CuBr .

Sposób według wynalazku przeprowadza się korzystnie w temperaturze pomiędzy 50°C i około 200°C . Najkorzystniej jest przeprowadzać go w temperaturze zawartej pomiędzy około 100°C i około 180°C . Jak to już powyżej wspomniano sposób przeprowadza się przeważnie pod ciśnieniem atmosferycznym. Nie wyklucza to oczywiście stosowania w niniejszym wynalazku ciśnień niższych lub wyższych od ciśnienia atmosferycznego.

Środka kompleksującego używa się w takiej ilości, żeby stosunek molowy związku miedzi do środka kompleksującego o wzorze $\text{N}[\text{CHR}_1\text{---CHR}_2\text{---O}(\text{CHR}_3\text{---CHR}_4\text{---O})_n\text{---R}_5]_3$ wynosił korzystnie pomiędzy około 0,05 i 10. Jeszcze korzystniej jest, gdy stosunek ten zawarty jest pomiędzy około 0,1 i 5. Stosunek molowy związku miedzi do fenolanu korzystnie zawarty jest pomiędzy około 0,005 i około 0,15. Jeszcze korzystniej jest, gdy zawarty jest pomiędzy 0,01 i około 0,1. Stosunek molowy chlorowcobenzenu do fenolanu korzystnie zawarty jest pomiędzy około 0,8 i około 50. Bardziej korzystnie jest, gdy zawarty jest pomiędzy około 0,9 i około 30. Wyższe wartości tego stosunku odpowiadają przypadkowi, gdy chlorowcobenzen służy także jako rozpuszczalnik.

Jako przykłady związków otrzymywanych sposobem według wynalazku można wymienić następujące związki o wzorach: 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118. Są one użyteczne, zwłaszcza jako produkty pośrednie do syntezy związków mających działanie fitosanitarne oraz farmaceutyczne.

Stosowane w sposobie według wynalazku środki kompleksujące o wzorze $\text{N}[\text{CHR}_1\text{---CHR}_2\text{---O}(\text{CHR}_3\text{---CHR}_4\text{---O})_n\text{---R}_5]_3$ można otrzymać poprzez kondensację soli o wzorze $\text{R}_5\text{C-CH(R}_4\text{)-CH(R}_3\text{)-O-M}$, (w którym R_3 , R_4 , R_5 i n mają znaczenie uprzednio podane, i w którym M oznacza atom metalu alkalicznego wybranego spośród sodu, potasu i litu) bądź z aminą o wzorze ogólnym: $\text{N-(CH)R}_1(\text{CH)-R}_2(\text{X})_2$, w którym R_1 i R_2 mają znaczenie uprzednio podane a X oznacza chlor lub brom, bądź z odpowiednim chlorowodorkiem lub bromowodorkiem.

Stosunek molowy soli metalu alkalicznego do aminy zawarty jest pomiędzy około 3 i około 5. Kondensację przeprowadza się w temperaturze pomiędzy 100°C i 150°C w czasie 1—15 godzin oraz w obecności rozpuszczalnika, którym może być np. chlorobenzen lub korzystnie jednoalkilowy eter glikolu etylenowego o wzorze $\text{R}_3\text{-(O-CHR}_4\text{---CHR}_5\text{)-OH}$. Korzystnie postępuje się tak, żeby mieć roztwór

zawierający 2–5 moli soli metalu alkalicznego w jednym litrze rozpuszczalnika. Po zakończeniu reakcji mieszanina zawiera głównie aminę trzeciorzędową o wzorze: $N-[CH(R_1)-CH(R_2)-O-(CH(R_3)-CH(R_4)-O)_n-R_5]_3$ lecz również niewielką ilość odpowiedniej aminy drugorzędowej o wzorze: $HN-[CH(R_1)-CH(R_2)-O-(CH(R_3)-CH(R_4)-O)_n-R_5]_2$ oraz ślady aminy pierwszorzędowej o wzorze: $H_2N-[CH(R_1)-CH(R_2)-O-(CH(R_3)-CH(R_4)-O)_n-R_5]$. Po destylacji stosunek poszczególnych amin to znaczy trzeciorzędowej do drugorzędowej i pierwszorzędowej wynosi przeważnie 90 : 8 : 2.

W sposobie według wynalazku można stosować bezpośrednio powyższą mieszaninę otrzymaną po pierwszej destylacji, to znaczy zawierającą trzy typy amin. Dla lepszego wykonania sposobu według wynalazku korzystniej jest jednak przeprowadzić głębszą destylację powyższej mieszaniny, aby uzyskać aminę trzeciorzędową wyraźnie czystą. Inne cechy charakterystyczne oraz korzyści wynalazku ukażą się wyraźniej podczas czytania następujących teraz przykładów.

Przykładów tych nie można w żadnej mierze traktować jako ograniczenie zakresu wynalazku.

Przykład I. Otrzymywanie m-fenoksytoluenu o wzorze 91 z m-krezolanu sodu o wzorze 119 i chlorobenzenu o wzorze 3, w obecności chlorku miedziawego $CuCl$ oraz:

a) w obecności tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy o wzorze: $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5)_3$.

Do kolby trójszyjnej o pojemności 2 litrów wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz i oddzielacz frakcji ładuje się 216 g (2 mole) m-krezolu, 80 g (2 mole) wodorotlenku sodu, 60 g wody i 1250 g (11 moli) chlorobenzenu. Następnie ogrzewa się do $133^\circ C$ aż woda zostanie odciągnięta azeotropowo; Papka krezolanu sodu jest płynna w temperaturze $135^\circ C$. Wtedy przepuszcza się strumień gazu obojętnego (azotu) i ładuje 18 g (0,18 mola) chlorku miedziawego oraz 38 g (0,104 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Utrzymuje się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin przy czym postęp reakcji śledzi się za pomocą chromatografii, sprawdzając znikanie chlorobenzenu i pojawienie się fenoksytoluenu. Po upływie 6 godzin w temperaturze $135^\circ C$ stopień przemiany wynosi 89% a wydajność 97%. Po ochłodzeniu ekstrahuje się chlorek sodu zakwaszoną wodą, a następnie wodą alkaliczną, a masę organiczną poddaje się destylacji celem otrzymania 302 g m-fenoksytoluenu. Temp. wrzenia $t_b = 120^\circ C$; $d_4^{20} = 1,045$.

b) w obecności tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminy o wzorze $N(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$.

Do tej samej aparatury co powyżej ładuje się 216 g (2 mole) m-krezolu, 60 g (1,5 mola) wodorotlenku sodu, 28 g (0,5 mola) wodorotlenku potasu, 60 g wody oraz 1250 g (11 moli) chlorobenzenu. Wytworzenie soli przeprowadza się tak jak w punkcie a) i następnie przepuszczając przez masę strumień wodoru dodaje się 17 g (0,17 mola) chlorku miedziawego oraz 30 g (0,093 mola) tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminy. Utrzymuje się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin wciąż śledząc postęp reakcji. Po tym okresie czasu stopień przemiany krezolu wynosi 90% a wydajność 97%. Próba po-

równawcza: postępuje się jak powyżej ale bez dodania środka kompleksującego. Po upływie 6 godzin stopień postępu reakcji wynosi 50% i potrzeba 106 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, aby osiągnąć stopień przemiany 50%.

Przykład II. Otrzymywanie m-fenoksytoluenu o wzorze 91 z fenolanu sodowego o wzorze 120 i 3-chlorotoluenu o wzorze 7 w obecności chlorku miedziawego $CuCl$ i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5)_3$. Do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne ładuje się pod osłoną azotu 1,16 g (0,01 mola) fenolanu sodowego, 20 g (0,158 mola) 3-chlorotoluenu, 0,099 g (0,001 mola) chlorku miedziawego oraz 0,36 g (0,001 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po upływie 4 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, uzyskuje się stopień przemiany 91%. Próba porównawcza: postępuje się jak powyżej ale bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po upływie 4 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany wynosi 0,6%.

Przykład III. Otrzymywanie o-fenoksytoluenu o wzorze 91 z o-krezolanu sodowego o wzorze 121 i chlorobenzenu o wzorze 3 w obecności chlorku miedziawego $CuCl$ i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy o wzorze $N(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5)_3$.

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne ładuje się 1,30 g (0,001 mola) o-krezolanu sodowego, 20 g (0,18 mola) chlorobenzenu, 0,099 g (0,001 mola) chlorku miedziawego oraz 0,36 g (0,001 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po upływie 6 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany osiąga 92%. Próba porównawcza: Przeprowadza się taką samą próbę bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po upływie 6 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany wynosi tylko 1,2%.

Przykład IV. Otrzymywanie 1,2-dwufenoksybenzenu o wzorze 114 z fenolanu sodowego o wzorze 120 i o-dwuchlorobenzenu o wzorze 20 w obecności chlorku miedziawego oraz tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne ładuje się 2,32 g (0,002 mola) fenolanu sodowego, 1,47 g (0,01 mola) o-dwuchlorobenzenu, 0,2 g (0,002 mola) chlorku miedziawego i 0,72 g (0,002 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy w 20 g anizolu. Po upływie 20 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany w 1,2-dwufenoksybenzen wynosi 60%, a w 1-chloro-2-fenoksybenzen 5%. Próba porównawcza: Przeprowadza się taką samą próbę bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po 20 godzinach ogrzewania w anizolu we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany wynosi 0.

Przykład V. Otrzymywanie 3-metylo-2-fenoksyfluorobenzenu o wzorze 103 z 1-chloro-2-fluorobenzenu o wzorze 31 i m-krezolanu sodowego o wzorze 119 w obecności chlorku miedziawego $CuCl$ i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne ładuje się pod strumieniem wodoru 20 g (0,15 mola) 1-chloro-2-

fluorobenzenu, 1,37 g (0,01 mola) m-krezolanu sodowego, 0,099 g (0,001 mola) chlorku miedzi i 0,36 g (0,001 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Ogrzewa się we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 24 godzin. Stopień przemiany w 1-fluoro-3'-metylo-2-fenoksybenzen osiąga 75%. Próba porównawcza: Postępuje się jak powyżej ale bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po upływie 24 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany wynosi 11%.

Przykład VI. Otrzymywanie 3'-fluoro-3-fenoksytoluenu o wzorze 10 z 3-chlorotoluenu o wzorze 10 i m-fluorofenolanu sodowego o wzorze 122 w obecności chlorku miedziowego CuCl i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Do kolby o pojemności 500 ml, wyposażonej w mieszadło i ogrzewanej na łaźni olejowej, ładuje się 110 g (0,87 mola) 3-chlorotoluenu, 8 g (0,05 mola) m-fluorofenolanu sodowego, 0,6 g (0,006 mola) chlorku miedziowego i 2,2 g (0,006 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Ogrzewa się w ciągu 8 godzin i 30 minut we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną (180°C). Stopień przemiany w 3'-fluoro-m-fenoksytoluenu osiąga wtedy 65,9%. Próba porównawcza: Postępuje się jak powyżej ale bez dodawania środka kompleksującego. Stopień przemiany wynosi 5%.

Przykład VII. Otrzymywanie m-fenoksybenzonitrylu o wzorze 108 z 3-chlorobenzonitrylu o wzorze 39 i fenolanu sodowego o wzorze 120 w obecności chlorku miedziowego (CuCl) i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy oraz

a) w obecności anizolu:

W kolbie o pojemności 1 litra, wyposażonej tak jak w przykładzie I, umieszcza się 100 g (0,73 mola) 3-chlorobenzonitrylu, 98 g (0,84 mola) fenolanu sodowego, 7,2 g (0,072 mola) chlorku miedziowego, 10,3 g (0,028 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy oraz 570 g anizolu. Następnie ogrzewa się w ciągu 6 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną (155°C) w atmosferze azotu. Stopień przemiany wynosi 85% a wydajność destylowanego m-fenoksybenzonitrylu 70%.

b) w obecności eteru fenyłowego:

Postępuje się jak w punkcie a) zastępując anizol eterem fenyłowym co umożliwia ogrzewanie w 180°C w ciągu 6 godzin. Stopień przemiany wynosi wtedy 95% zaś wydajność destylowanego m-fenoksybenzonitrylu 70%. Próba porównawcza: postępuje się jak w punkcie b) bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Po upływie 6 godzin stopień przemiany wynosi 15%.

Przykład VIII. Otrzymywanie m-fenoksybenzonitrylu o wzorze 108 z fenolanem potasowym o wzorze 123 i m-chlorobenzonitrylu o wzorze 39 w obecności chlorku miedziowego (CuCl) i tris-(3,6,9-trioksaodecylo)-aminy.

W kolbie o pojemności 3 litrów, wyposażonej tak jak w przykładzie I umieszcza się 192 g (3,43 mola) wodorotlenku potasowego, 252 g wody, 320 g (3,8 mola) fenolu i 675 g anizolu. Wytwarza się sól poprzez ogrzewanie we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną aby usunąć azeotropowo wodę. Następnie do aparatury wprowadza się azot i ładuje 460 g (3,34 mola) chlorobenzonitrylu rozpuszczonego w 500 g anizolu, 36 g (0,36 mola) chlorku miedziowego

oraz 26 g (0,057 mola) tris-(3,6,9-trioksaodecylo)-aminy. Po tym utrzymuje się we wrzeniu (140°C) pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Stopień przemiany osiąga 80%. Po ochłodzeniu masy ekstrahuje się chlorki zakwaszoną wodą, a po zdekantowaniu warstwy wodnej poprzez destylację anizolu odzyskuje się nieprzereagowany fenol oraz m-fenoksybenzonitryl. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem 0,5 wynosi 127°C, a wydajność 73%.

Przykład IX. Otrzymywanie m-fenoksynitrobenzenu o wzorze 106 z m-chloronitrobenzenu o wzorze 36 i fenolanu sodowego o wzorze 120 w obecności chlorku miedziowego (CuCl) i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, wprowadza się w atmosferze azotu 7,9 g (0,05 mola) m-chloronitrobenzenu, 5,8 g (0,05 mola) fenolanu sodowego, 0,5 g (0,005 mola) chlorku miedziowego i 1,85 g (0,005 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy w 50 ml anizolu. Następnie ogrzewa się w ciągu 6 godzin we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną. Stopień przemiany osiąga wtedy 72%. Próba porównawcza: jeżeli postępuje się bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy to stopień przemiany wynosi nie więcej niż 125%.

Przykład X. Otrzymywanie m-fenoksybenzoesanu metylu o wzorze 124 z fenolanu sodowego o wzorze 120 i m-chlorobenzoesanu metylu o wzorze 125 w obecności chlorku miedziowego (CuCl) i tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

W kolbie o pojemności 1 l, wyposażonej tak jak w przykładzie I, umieszcza się 17,1 g (0,098 mola) m-chlorobenzoesanu metylu, 11,6 g (0,1 mola) fenolanu sodowego, 1 g (0,001 mola) chlorku miedziowego i 3,7 g (0,001 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy w 300 g anizolu. Po upływie 6 godzin ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną stopień przemiany wynosi 75%. Próba porównawcza: Taka sama próba ale bez dodawania tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy pozwala na uzyskanie stopnia przemiany wynoszącego jedynie 1,5%.

Przykład XI. Otrzymywanie m-fenoksytoluenu o wzorze 91 z m-krezolanu sodu i potasu (wzór 126) oraz chlorobenzenu o wzorze 3 w obecności chlorku miedziowego oraz tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Do aparatu ze stali nierdzewnej o pojemności 100 litrów, wyposażonego w kolumnę destylacyjną, ładuje się 14,3 kg (132,4 mole) m-krezolu, 75 kg (667 mola) chlorobenzenu, 9,24 kg wodorotlenku sodu o stężeniu 36°Be oraz 4,48 kg 50% wodorotlenku potasu. Następnie wytwarza się sól oddestylowując azeotropowo wodę. Gdy temperatura masy osiągnie 132°C ładuje się 1,6 kg (10 mola) chlorku miedziowego, 2 kg (5,5 mola) tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy oraz przepuszcza strumień wodoru. Po 5 godzinach ogrzewania we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 135°C stopień przemiany osiąga 88% a wydajność 93%. Po ochłodzeniu do temperatury 80°C utworzone sole ekstrahuje się kwaśną wodą, a następnie masę organiczną poddaje się destylacji dla usunięcia nadmiaru chlorobenzenu, nieprzereagowanego krezolu a następnie

m-fenoksytoluenu. Otrzymuje się w ten sposób 21,6 kg m-fenoksytoluenu z wydajnością 89%.

Przykład XII. Do kolby Erlenmeyera o pojemności 100 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, ładuje się w atmosferze azotu 2,88 g (0,02 mola) soli sodowej, m-hydroksybenzaldehydu, 60 g bromobenzenu, 0,2 g CuCl (0,002 mola) oraz 0,15 g tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 150°C w ciągu 8 godzin. Wydajność reakcji przemiany w m-fenoksybenzaldehyd wynosi 75%. Próba porównawcza: Stopień przemiany w m-fenoksybenzaldehyd wynosi tylko 1% jeśli nie dodaje się tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Przykład XIII. Otrzymywanie tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

Do kolby trójszyjnej o pojemności jednego litra zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę wprowadza się 450 g 2-etoksyetanolu (5 moli). W ciągu 3 godzin dodaje się 23 g sodu (1 mol) utrzymując mieszaninę w temperaturze 40°C.

Do powyższej mieszaniny dodaje się 51,6 g (0,215 mola) chlorowodoru tris-(2-chloroetylo)-aminy. Po tym mieszaninę ogrzewa się w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia 2-etoksyetanolu a następnie oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Nadmiar 2-etoksyetanolanu sodowego zobojętnia się dodaniem 12 ml wodnego HCl (10 n). Chlorek sodu sącza się a roztwór poddaje destylacji. Tris-(3,6-dioksaoktylo)-amina destyluje w temperaturze pomiędzy 200°C i 210°C pod ciśnieniem 1 mm Hg. Wydajność wynosi 68%.

Przykład XIV. Otrzymywanie tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminy.

Do kolby trójszyjnej o pojemności jednego litra zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę wprowadza się 380 g 2-metoksyetanolu (5 moli). W ciągu 3 godzin dodaje się 23 g sodu (1 mol) utrzymując mieszaninę w temperaturze 40°C. Do powyższej mieszaniny dodaje się 51,6 g (0,215 mola) chlorowodoru tris-(2-chloroetylo)-aminy. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia 2-metoksyetanolu (125°C) w ciągu 12 godzin a następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Nadmiar 2-metoksyetanolanu sodowego zobojętnia się dodaniem 11,6 ml wodnego roztworu HCl (10n). Chlorek sodu odsącza się a roztwór poddaje destylacji.

Przykład XV. Otrzymywanie tris-(3,6,9-trioksaadecylo)-aminy.

Do litrowej kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, skraplacz i termometr wprowadza się 600 g (5 moli) jednometylowego eteru glikolu dwuetylenowego (3,6-dioksaheptanol-1) a następnie 23 g (1 mol) sodu w małych porcjach celem utworzenia 3,6-dioksaheptanolanu sodowego. Po całkowitym przereagowaniu sodu dodaje się 51,8 g (0,215 mola) chlorowodoru tris-(2-chloroetylo)-aminy. Mieszaninę ogrzewa się mieszając w temperaturze 130°C w ciągu 8 godzin a następnie chłodzi i nadmiar alkoholanu sodowego zobojętnia się 10% wodnym roztworem kwasu solnego 3,6-dioksaheptanol-1 usuwa się poprzez destylację w tem-

peraturze 130°C pod ciśnieniem 20 mm Hg. Uzyskaną mieszaninę sącza się celem usunięcia chlorku sodu a następnie produkt poddaje się destylacji. Otrzymuje się 83 g tris-(3,6,9-trioksaadecylo)-aminy, która destyluje w temperaturze 189°C pod ciśnieniem 0,1 mm Hg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania eterów dwuarylowych o wzorze 2, w którym n oznacza liczbę 1—6, R_6 które może być takie same lub różne oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, atom chloru, fluoru, grupę NO_2 , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , CCR , COH lub SO_2R , gdzie M oznacza atom metalu alkalicznego, a R oznacza alkil o 1—12 atomach węgla lub fenyl, Ar oznacza rodnik fenyłowy lub naftylowy zawierający co najmniej jeden podstawnik taki jak atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, atom chloru, fluoru, grupę NO_2 , NH_2 , NHR , NRR , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , COR , COH lub SO_2R , gdzie M i R mają wyżej podane znaczenia przez reakcję niezaktywowanego chlorowcobenzenu z fenolanem lub naftolanem metalu alkalicznego w obecności związku miedzi, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związek o wzorze 1 ze związkiem o wzorze $Ar(O^-M^+)$, w których to wzorach X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, M^+ oznacza atom sodu lub potasu zaś pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, przy czym jeżeli R_6 podstawiony jest w pozycji orto lub para do podstawnika X, to nie oznacza jednej z wymienionych grup NO_2 , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , CCR i SO_2R , w obecności związku miedzi oraz co najmniej jednego środka kompleksującego o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)]_n-R_5$, w którym n stanowi liczbę całkowitą wyższą lub równą 0 oraz niższą lub równą 10 ($0 \leq n \leq 10$), zaś R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R_5 oznacza rodnik alkilowy lub cykloalkilowy zawierający 1—12 atomów węgla, rodnik fenyłowy lub rodnik fenyloalkilowy lub alkilofenyłowy o 1—12 atomach węgla w grupie alkilowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)]_n-R_5$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru lub rodnik metylowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)]_n-R_5$, w którym n oznacza liczbę całkowitą wyższą lub równą 0 oraz niższą lub równą 6.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)]_n-R_5$, w którym R_5 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)]_n-R_5$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik metylowy, n jest liczbą całkowitą wyższą lub równą 0 i niższą lub równą 6 zaś R_5 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ stosuje się tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminę o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ stosuje się tris-(3,6,9-trioksaadecylo)-aminę o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$.

8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ stosuje się tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminę o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C_2H_5)_3$.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika takiego jak eter dwufenylowy, anizol, toluen, ksyleny, poliester glikolu lub benzen.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ w takiej ilości, że stosunek molowy związku miedzi do środka kompleksującego o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ zawarty jest pomiędzy około 0,05 i 10.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosunek molowy zawarty jest pomiędzy około 0,1 i około 5.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze pomiędzy około 50°C i około 200°C.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę od około 100°C do około 180°C.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania m-fenoksytoluenu poddaje się reakcji m-krezolan sodowy z chlorobenzenem w obecności chlorku miedziawego i w obecności środka kompleksującego wybranego z grupy obejmującej tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminę i tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminę.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania m-fenoksytoluenu poddaje się reakcji fenolan sodowy z 3-chlorotoluenem w obecności chlorku miedziawego i w obecności tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania m-fenoksybenzoniuryli poddaje się reakcji 3-chlorobenzoniuryli z fenolanem sodowym w obecności chlorku miedziawego i w obecności tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy, w rozpuszczalniku wybranym z grupy obejmującej anizol i eter dwufenylowy.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania m-fenoksybenzoesanu metylu poddaje się reakcji fenolan sodowy z m-chlorobenzoesanem metylu w obecności chlorku miedziawego i w obecności tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy w anizolu.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania m-fenoksybenzaldehydu poddaje się reakcji sól sodową m-hydroksybenzaldehydu z bromobenzenem w obecności chlorku

miedziawego i w obecności tris-(3,6-dioksaoktylo)-aminy.

19. Sposób wytwarzania eterów dwuarylowych o wzorze 2a, w którym R_6 może być takie same lub różne oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, atom chloru, fluoru, grupę NO_2 , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , COH , lub SO_2R , Ar oznacza rodnik fenyłowy lub naftyłowy zawierający co najmniej jeden podstawnik taki jak atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—12 atomach węgla, atom chloru, fluoru, grupę NO_2 , NH_2 , NHR , NRR , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , COR , COH lub SO_2R , M oznacza atom sodu lub potasu, r oznacza liczbę 2, przez reakcję niezaktywowanego chlorowcobenzeny z fenolanem lub naftolanem metalu alkalicznego w obecności związku miedzi, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związek o wzorze 1a ze związkiem o wzorze $Ar(O^-M^+)$, w których to wzorach X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, M^+ oznacza atom sodu lub potasu, zaś pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, przy czym jeżeli R_6 podstawiony jest w pozycji orto lub para do podstawnika X, to nie oznacza jednej z wymienionych grup NO_2 , SO_3M , CN , CO_2M , CO_2R , COR i SO_2R , w obecności związku miedzi oraz co najmniej jednego środka kompleksującego o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym n stanowi liczbę całkowitą wyższą lub równą 0 oraz niższą lub równą 10 ($0 \leq n \leq 10$), zaś R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, a R_5 oznacza rodnik alkilowy lub cykloalkilowy o 1—12 atomach węgla, rodnik fenyłowy lub rodnik fenyloalkilowy lub alkilofenyłowy o 1—12 atomach węgla w grupie alkilowej.

20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru lub rodnik metylowy.

21. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym n oznacza liczbę całkowitą wyższą lub równą 0 oraz niższą lub równą 6.

22. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym R_5 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

23. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący stosuje się związek o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik metylowy, n jest liczbą całkowitą wyższą lub równą 0 i niższą lub równą 6 zaś R_5 oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

24. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5]_3$ stosuje się tris-(3,6-dioksaheptylo)-aminę o wzorze $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$.

25. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący o wzorze $N-[CHR_1-$

-CHR₂-O-(CHR₃-CHR₄-O)_n-R₅]₃ stosuje się tris-,
-(3,6,9-trioksadecylo)-aminę o wzorze N-(CH₂-CH₂-
-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃)₃.

26. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że
jako środek kompleksujący o wzorze N-[CHR₁-
-CHR₂-O-(CHR₃-CHR₄-O)_n-R₅]₃ stosuje się tris-(3,6-
-dioksaoktylo)-aminę o wzorze N-(CH₂-CH₂-O-CH₂-
-CH₂-O-C₂H₅)₃.

27. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika
takiego jak eter dwufenylowy, anizol, toluen, ksy-
leny, polieter glikolu lub benzen.

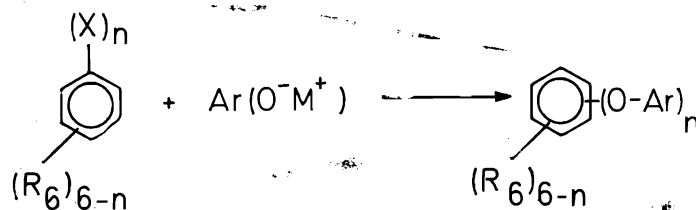
28. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że
stosuje się środek kompleksujący o wzorze N-[CHR₁-

-CHR₂-O-(CHR₃-CHR₄-O)_n-R₅]₃ w takiej ilości, że
stosunek molowy związku miedzi do środka kom-
pleksującego o wzorze N-[CHR₁-CHR₂-O-(CHR₃-
-CHR₄-O)_n-R₅]₃ zawarty jest pomiędzy około 0,05
i 10.

29. Sposób według zastrz. 28, **znamienny tym**, że
stosunek molowy zawarty jest pomiędzy około 0,1
i około 5.

30. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w temperaturze pomiędzy
około 50°C i około 200°C.

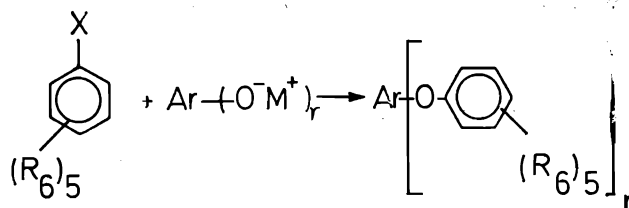
31. Sposób według zastrz. 30, **znamienny tym**, że
stosuje się temperaturę od około 100°C do około
180°C.



WZÓR 1

WZÓR 2

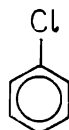
SCHEMAT 1



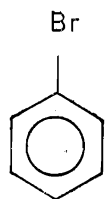
WZÓR 1a

WZÓR 2a

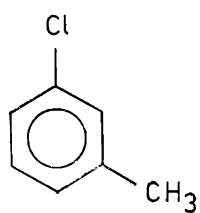
SCHEMAT 2



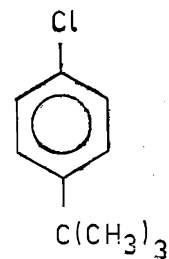
WZÓR 3



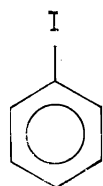
WZOR 4



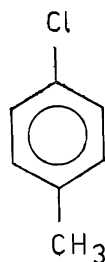
WZOR 7



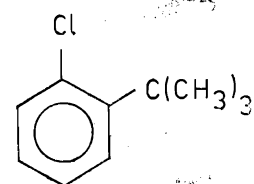
WZOR 10



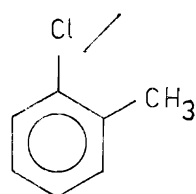
WZOR 5



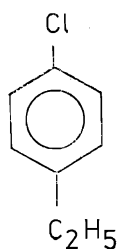
WZOR 8



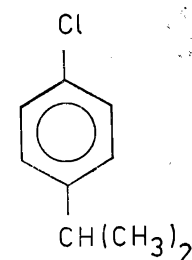
WZOR 11



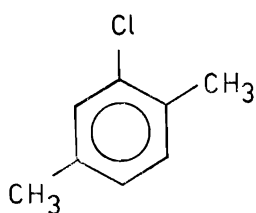
WZOR 6



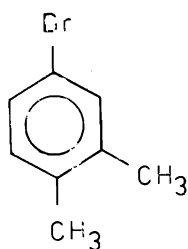
WZOR 9



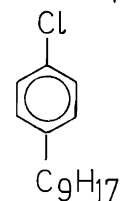
WZOR 12



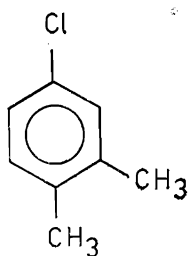
WZOR 13



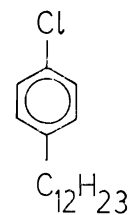
WZOR 16



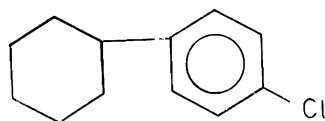
WZOR 18



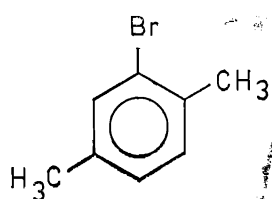
WZOR 14



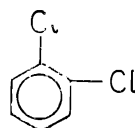
WZOR 19



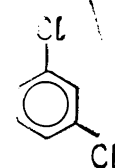
WZOR 17



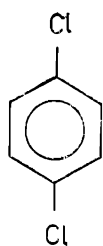
WZOR 15



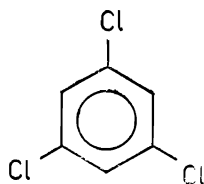
WZOR 20



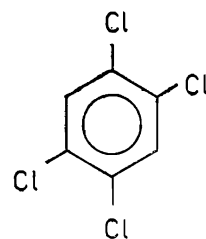
WZOR 21



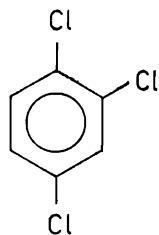
WZØR 22



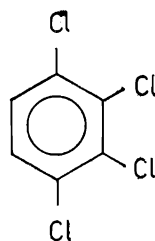
WZØR 25



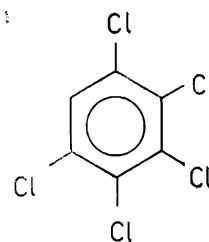
WZØR 28



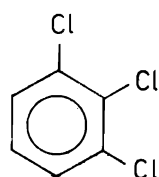
WZØR 23



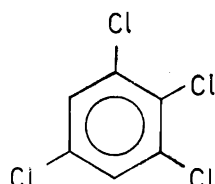
WZØR 26



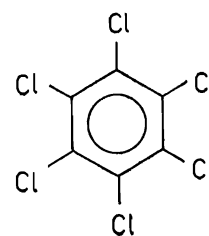
WZØR 29



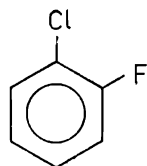
WZØR 24



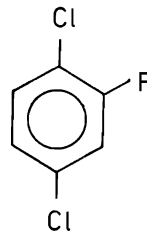
WZØR 27



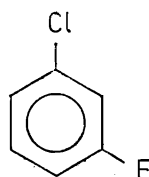
WZØR 30



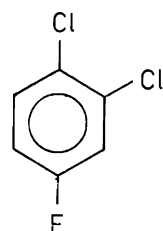
WZØR 31



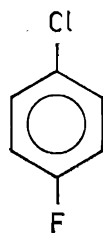
WZØR 34



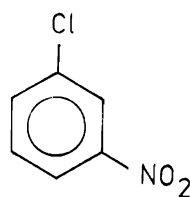
WZØR 32



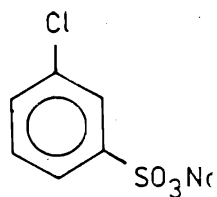
WZØR 35



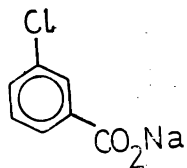
WZØR 33



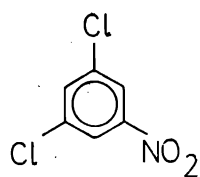
WZØR 36



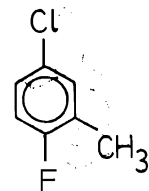
WZOR 37



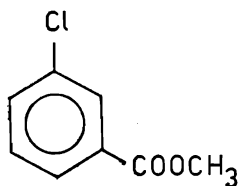
WZOR 40



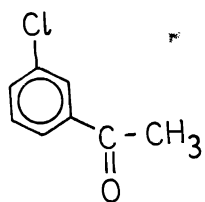
WZOR 43



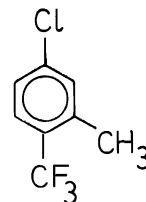
WZOR 44



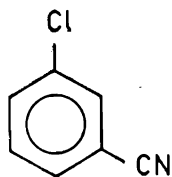
WZOR 38



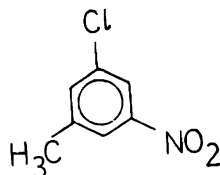
WZOR 41



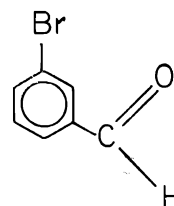
WZOR 45



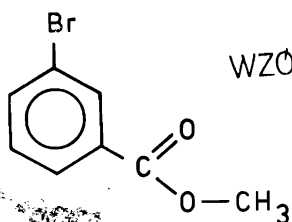
WZOR 39



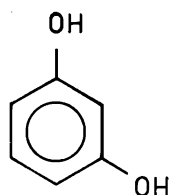
WZOR 42



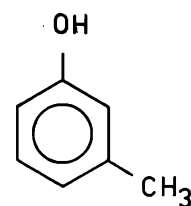
WZOR 46



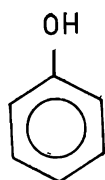
WZOR 47



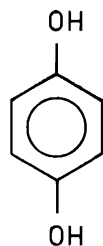
WZOR 50



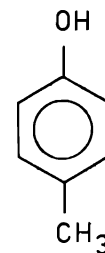
WZOR 53



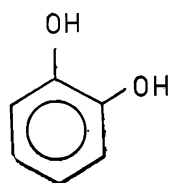
WZOR 48



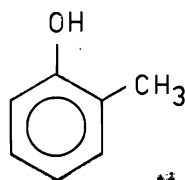
WZOR 51



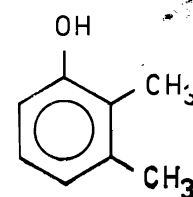
WZOR 54



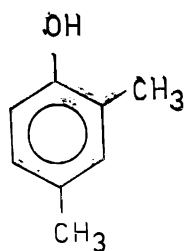
WZOR 49



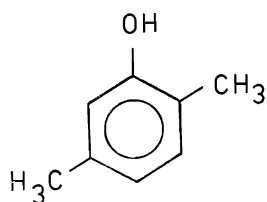
WZOR 52



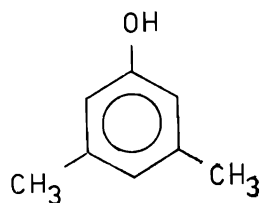
WZOR 55



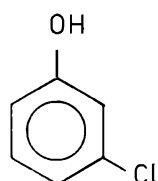
WZOR 56



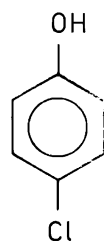
WZOR 57



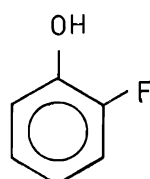
WZOR 58



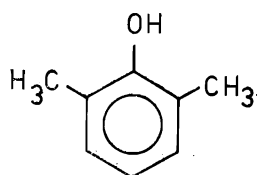
WZOR 66



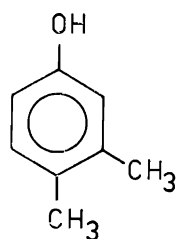
WZOR 67



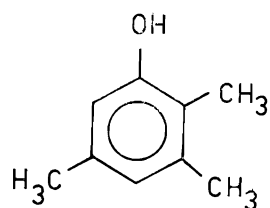
WZOR 68



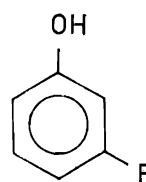
WZOR 59



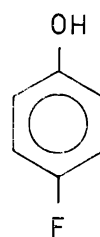
WZOR 60



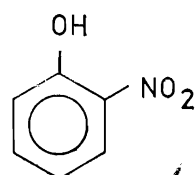
WZOR 61



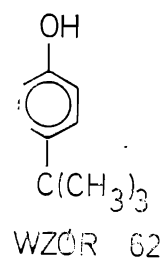
WZOR 69



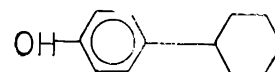
WZOR 70



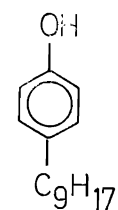
WZOR 71



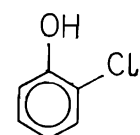
WZOR 62



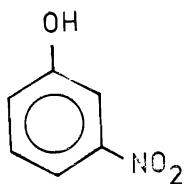
WZOR 63



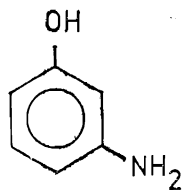
WZOR 64



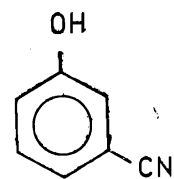
WZOR 65



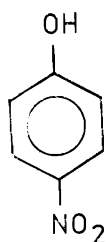
WZÓR 72



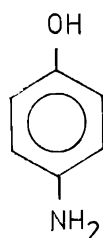
WZÓR 75



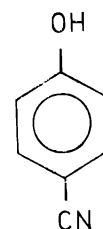
WZÓR 78



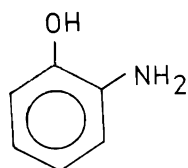
WZÓR 73



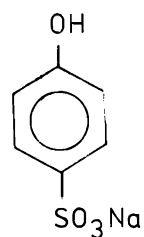
WZÓR 7



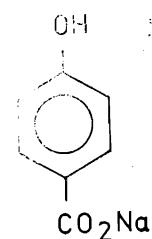
WZÓR 79



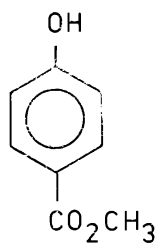
WZÓR 74



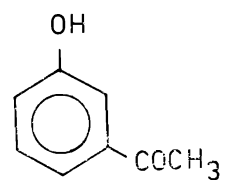
WZÓR 77



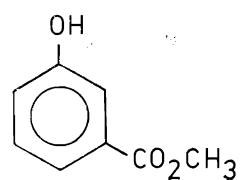
WZÓR 80



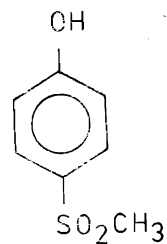
WZÓR 81



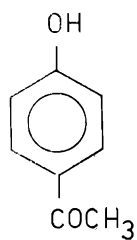
WZÓR 84



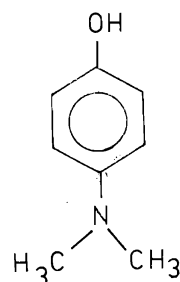
WZÓR 82



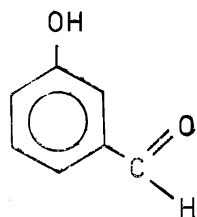
WZÓR 85



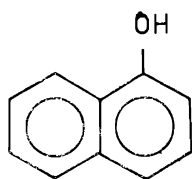
WZÓR 83



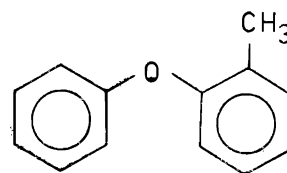
WZÓR 86



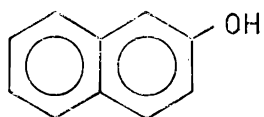
WZOR 87



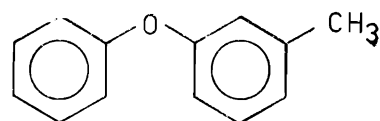
WZOR 88



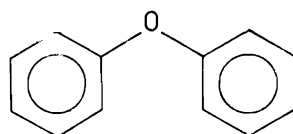
WZOR 91



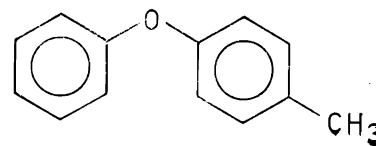
WZOR 89



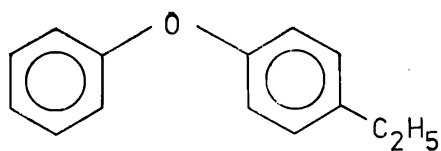
WZOR 92



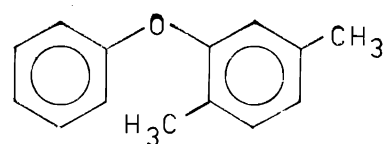
WZOR 90



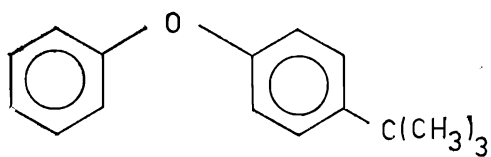
WZOR 93



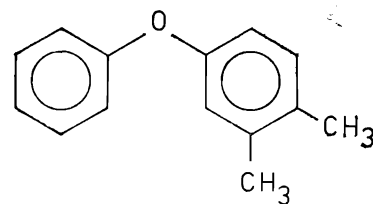
WZOR 94



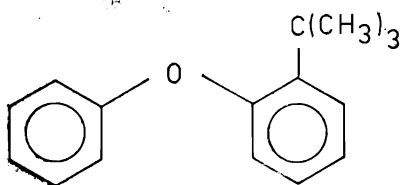
WZOR 97



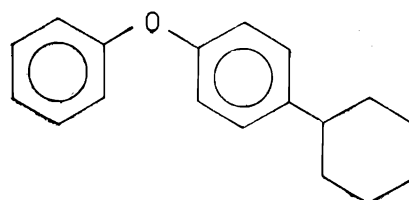
WZOR 95



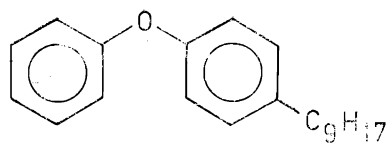
WZOR 98



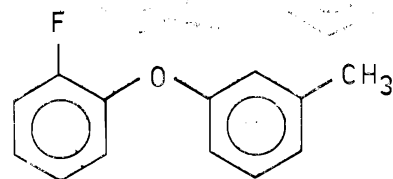
WZOR 96



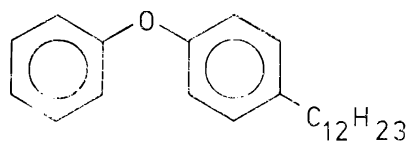
WZOR 99



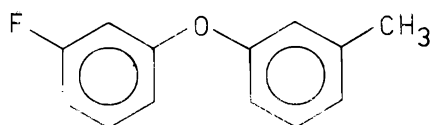
WZOR 100



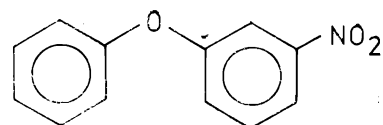
WZOR 102



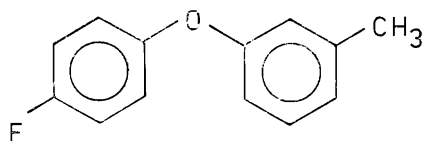
WZOR 101



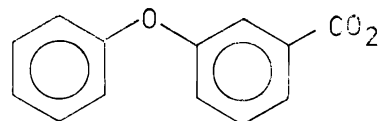
WZOR 103



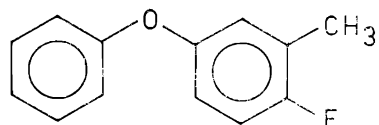
WZOR 106



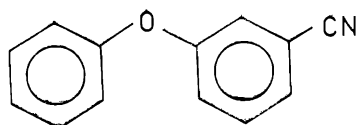
WZOR 104



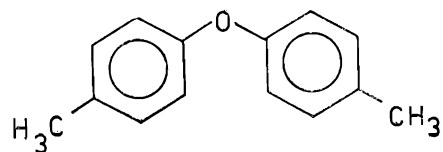
WZOR 107



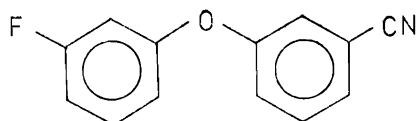
WZOR 105



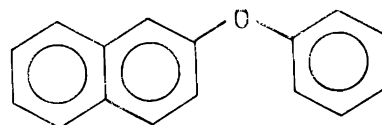
WZOR 108



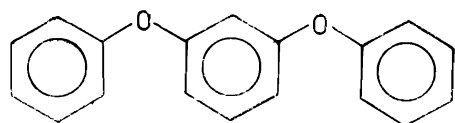
WZOR 110



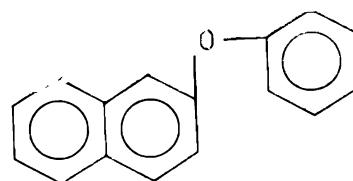
WZOR 109



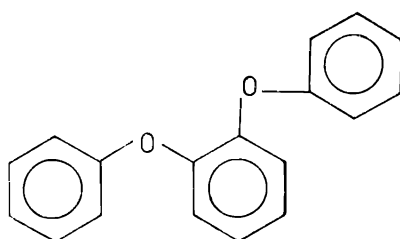
WZOR 111



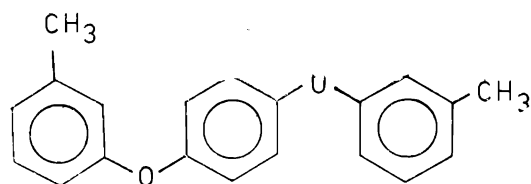
WZOR 113



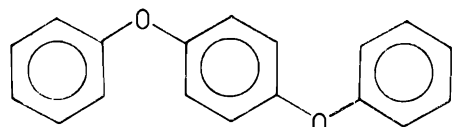
WZOR 112



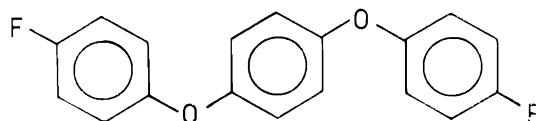
WZOR 114



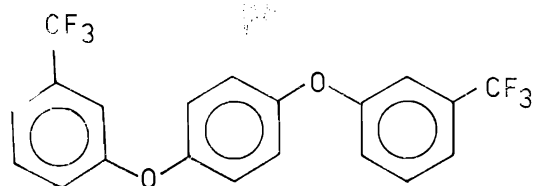
WZOR 116



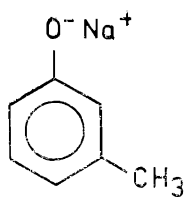
WZOR 115



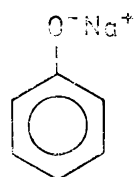
WZOR 117



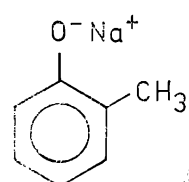
WZOR 118



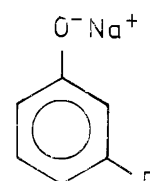
WZOR 119



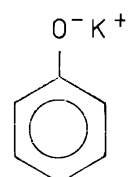
WZOR 120



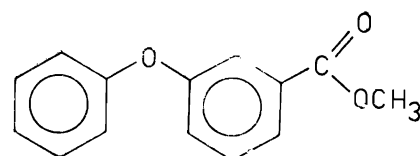
WZOR 121



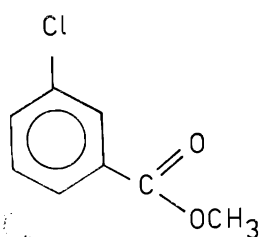
WZOR 122



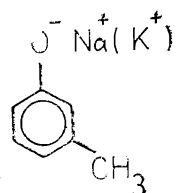
WZOR 123



WZOR 124



WZOR 125



WZOR 126